

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-287971

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 2 C 7/04
A 6 1 L 27/00
C 0 8 F 230/08
290/06
G 0 2 B 1/04

識別記号

F I
G 0 2 C 7/04
A 6 1 L 27/00
C 0 8 F 230/08
290/06
G 0 2 B 1/04

D

審査請求 未請求 請求項の数 6 FD (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平10-107086

(22) 出願日 平成10年(1998)4月2日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 安田 徳元

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内

(72) 発明者 井上 均

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 辻 良子

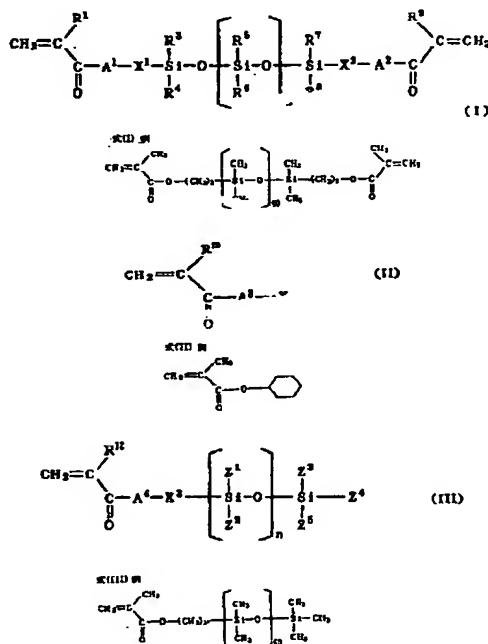
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 眼用レンズ材料

(57) 【要約】 (修正有)

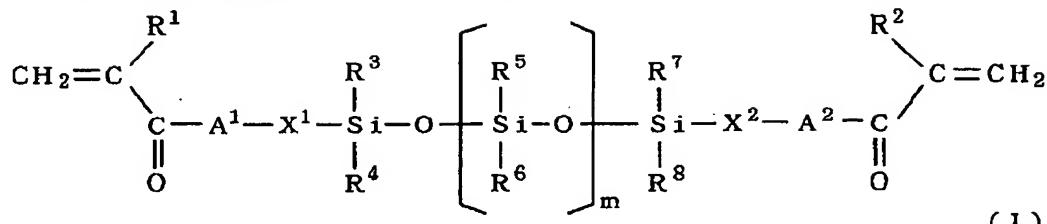
【課題】 機械的強度、柔軟性、酸素透過性、形状安定性、透明性、親水性をバランス良く備える眼用レンズ材料、コンタクトレンズ等の眼用レンズの提供。

【解決手段】 式(I)の単量体、式(II)の単量体及び式(III)の単量体から主としてなる単量体混合物の重合による共重合体製の眼用レンズ材料並びに眼用レンズを構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 下記の一般式(I) ;

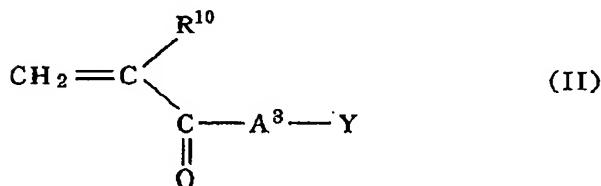


(I)

[式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基、A¹およびA²はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子または式：-NR⁹-（式中、R⁹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、X¹およびX²はそれぞれ独立して単結合または2価の有機基、そしてmは0～300の整数を示す。]で表されるオルガノシロキサン単量体；

(b) 下記の一般式(II)；

【化2】



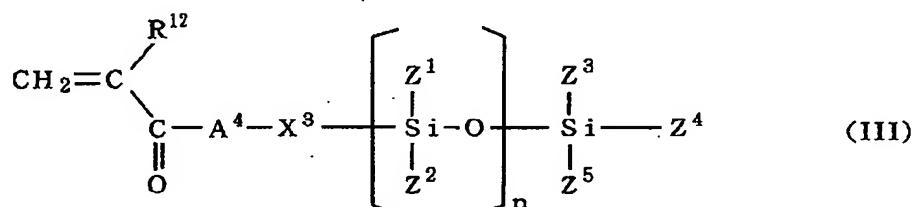
※ [式中、R¹⁰は水素原子またはメチル基、A³は酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹¹-（式中、R¹¹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、Yは単環式炭化水素から誘導される1価の炭化水素基を示す。]で表される単量体；並びに、

(c) 下記の一般式(III)；

【化3】

20

※



★らなることを特徴とする眼用レンズ材料。

【請求項2】 上記の一般式(I)で表されるオルガノシロキサン単量体、一般式(II)で表される単量体および一般式(III)で表されるオルガノシロキサン単量体の合計含有量が、単量体混合物の全重量に基づいて70重量%以上である単量体混合物を重合して得られる共重合体からなる請求項1記載の眼用レンズ材料。

【請求項3】 上記の一般式(I)で表されるオルガノシロキサン単量体、一般式(II)で表される単量体および一般式(III)で表されるオルガノシロキサン単量体の含有量が、単量体混合物の全重量に基づいてそれぞれ5～80重量%の範囲内である単量体混合物を重合して得られる共重合体からなる請求項1または2記載の眼用レンズ材料。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか1項に記載の眼用レンズ材料よりなる眼用レンズ。

【請求項5】 コンタクトレンズである請求項4記載の

[式中、R¹²は水素原子またはメチル基、A⁴は酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹³-（式中、R¹³は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、X³は単結合または2価の有機基、Z¹、Z²、Z³、Z⁴およびZ⁵はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基、式：-OR¹⁴（式中、R¹⁴はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基または式：-O-SiR¹⁵R¹⁶R¹⁷（式中、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基または式：-O-R¹⁸（式中、R¹⁸はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、そしてnは0～300の整数を示す。]で表されるオルガノシロキサン単量体；から主としてなる単量体混合物を重合して得られる共重合体か ★50

眼用レンズ。

【請求項6】 表面が親水化されている請求項4または5記載の眼用レンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は眼用レンズ材料およびそれによる眼用レンズに関する。より詳細には、本発明は、機械的強度、耐久性、柔軟性、酸素透過性、形状安定性、透明性、親水性の諸特性をバランス良く備える眼用レンズ材料および眼用レンズに関するものであり、本発明の眼用レンズ材料および眼用レンズは前記した特性を活かして特にコンタクトレンズ、眼内レンズとして有用である。

【0002】

【従来の技術】コンタクトレンズは一般にソフトコンタクトレンズとハードコンタクトレンズに大別される。従来、ソフトコンタクトレンズとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよび/またはビニルピロリドンに由来する構造単位から主としてなる重合体製の含水性ソフトコンタクトレンズが主に市販されている。また、ハードコンタクトレンズとしては、メチルメタクリレート、フッ化アルキルメタクリレートまたはシリコーンメタクリレートに由来する構造単位から主としてなる重合体製のものが主に市販されている。しかしながら、含水性ソフトコンタクトレンズは、装用感に優れるものの酸素透過性が低いために、長時間の装用が困難である。しかも、含水性ソフトコンタクトレンズは、その含水性という特性に起因して細菌やカビなどが繁殖しやすく、のために繁雑な殺菌消毒処理が必要であり、その上機械的強度に劣るという欠点を有している。一方、ハードコンタクトレンズは、酸素透過性が比較的高く長時間の装用が可能であり、また消毒なども不要であるが、硬質であることにより装用感に劣るという欠点を有している。

【0003】そこで、上記した従来の含水性ソフトコンタクトレンズおよびハードコンタクトレンズの欠点を改善するために、シリコーンゴム製の非含水性ソフトコンタクトレンズが開発されている。シリコーンゴム製の非含水性ソフトコンタクトレンズは、酸素透過性が高く、非含水性で、柔軟性に優れているため、長時間装用が可能で、装用感に優れ、消毒が不要である。しかしながら、シリコーンゴム製の非含水性ソフトコンタクトレンズは、機械的強度が低く、脆くて耐久性に劣っており、しかもコンタクトレンズ表面の撥水性が非常に高いために角膜に癒着して重大な眼障害を引き起こした例が報告されている。

【0004】そのため、シリコーンゴム製の非含水性コンタクトレンズにおける上記した問題点を解決することを目的として、(1)両末端に重合性不飽和基を有す*

*る2官能性シロキサンモノマーの単独重合体または前記2官能性シロキサンモノマーと(メタ)アクリル酸アルキルエステル等との共重合体よりなるコンタクトレンズ(特開昭54-24047号公報);(2)両末端に重合性不飽和基を有する2官能性シロキサンモノマーと(メタ)アクリル酸の多環式エステルとの共重合体よりなる非含水性ソフトコンタクトレンズ(特開昭56-51714号公報);並びに(3)トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピルメタクリレート、炭素数2～8のフルオロアルキルアルコールの(メタ)アクリル酸エステルおよび炭素数4～8の直鎖状アルコールのアクリル酸エステルの共重合体よりなる非含水性ソフトコンタクトレンズ(特開昭63-37312号公報);などが提案されている。しかしながら、上記(1)の非含水性コンタクトレンズは、酸素透過性の点では優れているものの、機械的強度および柔軟性の点で劣っている。また、上記(2)および(3)の非含水性コンタクトレンズは、酸素透過性、柔軟性および機械的強度のうちの1つまたは2つ以上の性質において劣っており、コンタクトレンズに必要とされる諸特性をバランスよく備えていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、酸素透過性、機械的強度、耐久性および柔軟性に優れ、しかも形状安定性、透明性、水濡れ性などの諸特性に優れていて、眼用レンズ材料および眼用レンズに必要とされる各種特性をバランス良く備える高品質の眼用レンズ材料および眼用レンズを提供することである。

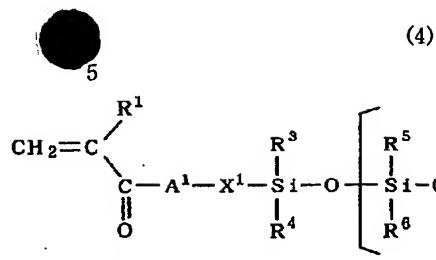
【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成すべく本発明者らが検討を重ねた結果、分子の両端に重合性不飽和基を有する特定のオルガノシロキサン単量体、単環式炭化水素から誘導される1価の炭化水素基を有する特定の単量体、および特定の单官能性オルガノシロキサン単量体の3種の単量体から主としてなる単量体混合物を重合して得られる共重合体が、高い酸素透過性を有し、機械的強度、耐久性、柔軟性、形状安定性、透明性および水濡れ性に優れていて、眼用レンズ材料として適していること、そしてそれを用いて得られるコンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズが、視力矯正、装用感、取り扱い性、強度、耐久性、安全性などにおいて優れた効果を発揮し得ることを見出して本発明を完成した。

【0007】すなわち、本発明は、(a)下記の一般式(I);

【0008】

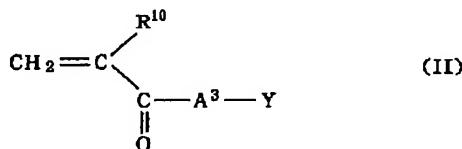
【化4】



[式中、R¹およびR²はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基、A¹およびA²はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子または式：-NR⁹-（式中、R⁹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、X¹およびX²はそれぞれ独立して単結合または2価の有機基、そしてmは0～300の整数を示す。]で表されるオルガノシロキサン単量体〔以下これを「2官能性オルガノシロキサン単量体（I）」といふことがある〕；（b）下記の一般式（II）；

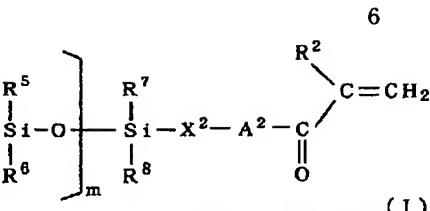
【0009】

【化5】



[式中、R¹²は水素原子またはメチル基、A⁴は酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹³-（式中、R¹³は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、X³は単結合または2価の有機基、Z¹、Z²、Z³、Z⁴およびZ⁵はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基、式：-OR¹⁴（式中、R¹⁴はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基または式：-O-SiR¹⁵R¹⁶R¹⁷（式中、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基または式：-O-R¹⁸（式中、R¹⁸はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）を示す〕で表される基、そしてnは0～300の整数を示す。]で表されるオルガノシロキサン単量体〔以下これを「单官能性オルガノシロキサン単量体（III）」といふことがある〕；から主としてなる単量体混合物を重合して得られる共重合体からなることを特徴とする眼用レンズ材料である。

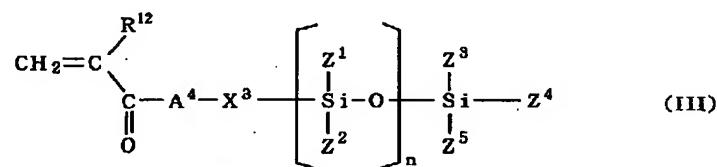
【0011】そして、本発明は上記した本発明の眼用レ



* [式中、R¹⁰は水素原子またはメチル基、A³は酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹¹-（式中、R¹¹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基、Yは10単環式炭化水素から誘導される1価の炭化水素基を示す。]で表される単量体〔以下これを「单環式単量体（I）」といふことがある〕；並びに、（c）下記の一般式（III）；

【0010】

【化6】



※シズ材料よりなる眼用レンズ、特にコンタクトレンズおよび眼内レンズである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。上記したように、本発明の眼用レンズ材料は、上記の一般式（I）で表される2官能性オルガノシロキサン単量体（I）、一般式（II）で表される单環式単量体（II）および一般式（III）で表される单官能性オルガノシロキサン単量体（III）から主としてなる単量体混合物を重合して得られる共重合体からなっている。

40 【0013】2官能性オルガノシロキサン単量体（I）を示す上記の一般式（I）において、R¹およびR²はそれぞれ独立して（個別に）水素原子またはメチル基である。また、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基である。そのうちでも、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、それぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族基またはフッ素原子で置換されたこれらの基であることが好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチ

ル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-ペントフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペフルオロブチル)エチル基、2-(ペフルオロヘキシル)エチル基、2-(ペフルオロオクチル)エチル基、1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、ペントフルオロフェニル基などを挙げることができる。特に、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性などの点から、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸は、炭素数1~3のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であることがより好ましく、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸のすべてがメチル基であることがさらに好ましい。R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷およびR⁸が炭素数11以上の炭化水素基であると、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の製造が困難になり、しかも重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性が低下する。

【0014】また、上記の一般式(I)において、A¹およびA²はそれぞれ独立して酸素原子、硫黄原子または式:-NR⁹- (式中、R⁹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の炭化水素基を示す)で表される基である。前記の式:-NR⁹-で表される基において、R⁹が炭素数11以上の炭化水素基であると、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の製造が困難になり、しかも重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性が低下する。前記の式:-NR⁹-で表される基におけるR⁹の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-ペントフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペフルオロブチル)エチル基、2-(ペフルオロオクチル)エチル基、2-(ペフルオロヘキシル)エチル基、1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、ペントフルオロフェニル基などを挙げることができる。A¹およびA²は、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性などの点から、酸素原子、或いはR⁹が水素原子または炭素数1~3のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基である-NR⁹-であることがより好ましく、酸素原子或いはR⁹が水素原子またはメチル基である-NR⁹-であることがさらに好ましく、酸素原子または-NH-であることが一層好ましい。

あることが一層好ましい。

【0015】上記の一般式(I)において、X¹およびX²はそれぞれ独立して単結合または2価の有機基である。その際の2価の有機基の好ましい例としては、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基、アルキレン基と(ポリ)オキシアルキレン基とが結合した基などを挙げができる。

【0016】X¹および/またはX²がアルキレン基である場合は、炭素数1~6のアルキレン基または水酸基で置換されたアルキレン基であることが好ましく、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペントメチレン基、ヘキサメチレン基、1-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、1-ヒドロキシテトラメチレン基、2-ヒドロキシテトラメチレン基、1-ヒドロキシペントメチレン基、2-ヒドロキシペントメチレン基、1-ヒドロキシヘキサメチレン基、2-ヒドロキシヘキサメチレン基などを挙げができる。アルキレン基の炭素数が7以上であると、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などが劣ったものになり易い。

【0017】また、X¹および/またはX²がオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレン基である場合は、オキシアルキレン単位におけるアルキレン基の炭素数が1~6である(ポリ)オキシアルキレン基が好ましく、具体例としては、(ポリ)オキシメチレン基、(ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシトリメチレン基、(ポリ)オキシイソプロピレン基、(ポリ)オキシテトラメチレン基、(ポリ)オキシペンタメチレン基、(ポリ)オキシヘキサメチレン基などを挙げができる。その場合に、(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100であることが好ましく、1~30であることがより好ましい。(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数が100を超えると、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の重合性、眼用レンズ材料の成形性および機械的強度が低下し易い。

【0018】X¹および/またはX²がアルキレン基と(ポリ)オキシアルキレン基とが結合した基である場合は、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の製造の容易性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などの点から、アルキレン基の炭素数およびオキシアルキレン単位におけるアルキレン基の炭素数が1~6であり、且つ(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100、特に1~30であることが好ましい。そのような基の具体例としては、オキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100である、メチレン(ポリ)オキシエチレン基、エチレン(ポリ)オキシエチレン基、トリメチレン(ポリ)オキシエチレン

基、メチレン（ポリ）オキシプロピレン基、エチレン（ポリ）オキシプロピレン基、トリメチレン（ポリ）オキシプロピレン基などを挙げることができる。

【0019】上記した基のうちでも、2官能性オルガノシロキサン単量体（I）の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などの点から、X¹およびX²が、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1-ヒドロキシートリメチレン基、2-ヒドロキシートリメチレン基、1-ヒドロキシテトラメチレン基、2-ヒドロキシテトラメチレン基、オキシアルキレン単位の繰り返し単位数が1～30である（ポリ）オキシメチレン基、（ポリ）オキシエチレン基、（ポリ）オキシトリメチレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、1-ヒドロキシートリメチレン基、2-ヒドロキシートリメチレン基、オキシエチレン単位の繰り返し数が1～30である（ポリ）オキシエチレン基であることがより好ましい。

【0020】一般式（I）において、mは0～300の整数であり、2官能性オルガノシロキサン単量体（I）の重合性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などの点から0～250であることが好ましく、0～200であることがより好ましい。

【0021】単環式単量体（II）を示す上記の一般式（II）において、R¹⁰は水素原子またはメチル基である。また、A³は、酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹¹-（式中、R¹¹は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基である。前記の式：-NR¹¹-で表される基において、R¹¹が炭素数1～10の1価の炭化水素基であると、単環式単量体（II）の製造が困難になり、しかも重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性が低下する。前記の式：-NR¹¹-で表される基におけるR¹¹の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、ベンジル基などの置換基）を1個または2個以上有していてもよい。単環式単量体（II）の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の機械的強度、柔軟性などの点から、Yはシクロヘキシル環を有する単環式炭化水素から誘導される基であることが好ましく、シクロヘキシル基であることがより好ましい。

はR¹¹が水素原子またはメチル基である-NR¹¹-であることがさらに好ましく、酸素原子または-NH-であることが一層好ましい。

【0022】また、一般式（II）において、Yは単環式炭化水素から誘導される1価の炭化水素基である。ここで、本発明でいう「単環式炭化水素」とは、Yが誘導される前記炭化水素が、2つ以上の単環が縮合してなる縮合環（例えばナフタレン環など）を有しておらず、単環式の炭化水素環のみを有する炭化水素であることを意味する。Yが誘導される単環式炭化水素は、単環式の炭化水素環のみを有する炭化水素である限りは、脂環式炭化水素または芳香族炭化水素のいずれであってもよい。また、前記単環式炭化水素は、単環式炭化水素環を分子中に1個だけ有する炭化水素であってもまたは分子中に2個以上の単環式炭化水素環を有する炭化水素であってもよい。

【0023】単環式炭化水素から誘導される基Yの具体例としては、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、フェニル基またはフェニルアルキル基であることが好ましく、具体例としては、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルプロピル基、シクロヘキシルブチル基、シクロヘキシルペンチル基、シクロヘキシルヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基などを挙げることができ、これらの基は場合によりそのシクロヘキシル環やフェニル環に置換基（例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビフェニル基、ベンジル基などの置換基）を1個または2個以上有していてもよい。単環式単量体（II）の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の機械的強度、柔軟性などの点から、Yはシクロヘキシル環を有する単環式炭化水素から誘導される基であることが好ましく、シクロヘキシル基であることがより好ましい。

【0024】そして、単官能性オルガノシロキサン単量体（III）を示す上記の一般式（III）において、R¹²は水素原子またはメチル基である。また、A⁴は酸素原子、硫黄原子または式：-NR¹³-（式中、R¹³は水素原子またはフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基を示す）で表される基である。前記の式：-NR¹³-で表される基において、R¹³が炭素数1～10の1価の炭化水素基であると、単官能性オルガノシロキサン単量体（III）の製造が困難になり、しかも重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性が低下する。前記の式：-NR¹³-で表される基におけるR¹³の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘ

11

キシリル基、フェニル基、ベンジル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2-(ペーフルオロブチル)エチル基、2-(ペーフルオロヘキシル)エチル基、2-(ペーパルオロオクチル)エチル基、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル基、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。A'は、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性などの点から、酸素原子、或いはR¹³が水素原子または炭素数1~3のフッ素原子で置換されていてもよいアルキル基である-NR¹³-であることがより好ましく、酸素原子或いはR¹³が水素原子またはメチル基である-NR¹³-であることがさらに好ましく、酸素原子または-NH-であることが一層好ましい。

【0025】また、一般式(III)において、X³は単結合または2価の有機基である。X³が2価の有機基である場合の好ましい基としては、水酸基などの置換基を有していてもよいアルキレン基、オキシアルキレン基、ポリオキシアルキレン基、アルキレン基と(ポリ)オキシアルキレン基とが結合した基等を挙げることができる。

【0026】X³がアルキレン基である場合は、炭素数1~6のアルキレン基または水酸基で置換されたアルキレン基であることが好ましく、その具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、1-ヒドロキシエチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、1-ヒドロキシテトラメチレン基、2-ヒドロキシテトラメチレン基、1-ヒドロキシペンタメチレン基、2-ヒドロキシペンタメチレン基、1-ヒドロキシヘキサメチレン基、2-ヒドロキシヘキサメチレン基などを挙げることができる。アルキレン基の炭素数が7以上であると、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などが劣ったものになり易い。

【0027】また、X³がオキシアルキレン基またはポリオキシアルキレン基である場合は、オキシアルキレン単位におけるアルキレン基の炭素数が1~6である(ポリ)オキシアルキレン基が好ましく、具体例としては、(ポリ)オキシメチレン基、(ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシトリメチレン基、(ポリ)オキシソプロピレン基、(ポリ)オキシテトラメチレン基、(ポリ)オキシペンタメチレン基、(ポリ)オキシヘキサメチレン基などを挙げができる。その場合に、(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100であることが好ましく、1~30であることがより好ましい。(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数

12

が100を超えると、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の重合性、眼用レンズ材料の成形性および機械的強度が低下し易い。

【0028】X³がアルキレン基と(ポリ)オキシアルキレン基とが結合した基である場合は、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の製造の容易性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などの点から、アルキレン基の炭素数およびオキシアルキレン単位におけるアルキレン基の炭素数が1~6であり、且つ(ポリ)オキシアルキレン基におけるオキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100、特に1~30であることが好ましい。そのような基の具体例としては、オキシアルキレン単位の繰り返し数が1~100である、メチレン(ポリ)オキシエチレン基、エチレン(ポリ)オキシエチレン基、トリメチレン(ポリ)オキシエチレン基、メチレン(ポリ)オキシプロピレン基、エチレン(ポリ)オキシプロピレン基、トリメチレン(ポリ)オキシプロピレン基などを挙げることができる。

【0029】上記した基のうちでも、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などの点から、X³が、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、1-ヒドロキシテトラメチレン基、2-ヒドロキシテトラメチレン基、オキシアルキレン単位の繰り返し単位数が1~30である(ポリ)オキシメチレン基、(ポリ)オキシエチレン基、(ポリ)オキシトリメチレン基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、1-ヒドロキシトリメチレン基、2-ヒドロキシトリメチレン基、オキシエチレン単位の繰り返し数が1~30である(ポリ)オキシエチレン基であることがより好ましい。

【0030】また、一般式(III)において、Z¹、Z²、Z³、Z⁴およびZ⁵はそれぞれ独立して、

フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基；

式：-OR¹⁴(式中、R¹⁴はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基を示す)で表される基；または

式：-O-SiR¹⁵R¹⁶R¹⁷{式中、R¹⁵、R¹⁶及びR¹⁷はそれぞれ独立してフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基又は式：-OR¹⁸(式中、R¹⁸はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基を示す)を示す}で表される基；のいずれかである。

【0031】Z¹、Z²、Z³、Z⁴および/またはZ⁵が、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~10の1価の炭化水素基である上記の場合における該炭化水素基、上記の場合における炭化水素基R¹⁴、上記

の場合における R^{15} 、 R^{16} および R^{17} がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～10の1価の炭化水素基である場合の該炭化水素基、並びに上記の場合における炭化水素基 R^{18} は、アルキル基、シクロアルキル基、1価の芳香族基またはフッ素原子で置換されたこれらの基であることが好ましく、具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル基、1H,1H,7H-ドデカフルオロヘプチル基、ペンタフルオロフェニル基などを挙げることができる。そのうちでも、前記した炭化水素基は、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性などの点から、炭素数1～3のアルキル基またはフッ素原子で置換されたアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。前記炭化水素基が炭素数11以上の炭化水素基であると、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の製造が困難になり、しかも重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性が低下する。

【0032】一般式(III)における Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 および Z^5 は、単官能性オルガノシロキサン単量体(II I)の製造の容易性、重合性、眼用レンズ材料の成形性、親水性などの点から、炭素数1～3のアルキル基、 R^{14} が炭素数1～3のアルキル基である式： $-OR^{14}$ で示される基、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} が炭素数1～3のアルキル基である式： $-O-SiR^{15}R^{16}R^{17}$ で示される基であることが好ましく、メチル基、メトキシ基およびトリメチルシリキシ基のいずれかであることがより好ましい。

【0033】また、一般式(III)において、nは0～300の整数であり、0～200であることが好ましい。nが300を超えると、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の重合性、眼用レンズ材料の成形性、機械的強度などが低下する。

【0034】本発明の眼用レンズ材料は、上記した2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)から主としてなる単量体混合物を重合して得られる共重合体からなっている。本発明の眼用レンズ材料を構成する共重合体は、単量体混合物の全重量に基づいて、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)

の合計含有量が、70重量%以上である単量体混合物を重合して得られる共重合体であることが好ましく、75重量%以上である単量体混合物を重合して得られる共重合体であることがより好ましく、80重量%以上である単量体混合物を重合して得られる共重合体であることがさらに好ましい。単量体混合物における上記した3種の単量体の合計含有量が単量体混合物の全重量に基づいて70重量%未満であると、そのような単量体混合物を重合して得られる共重合体からなる眼用レンズ材料および10眼用レンズの機械的強度、柔軟性および酸素透過性が低下する傾向がある。眼用レンズ材料を構成する共重合体の製造に用いる単量体混合物における2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の合計含有量の上限値は特に制限されず、単量体混合物がこれら3種の単量体のみからなっていてもよい(3者の合計含有量が100重量%であってもよい)。

【0035】さらに、本発明では、眼用レンズ材料を構成する共重合体の製造に用いる単量体混合物において、20

2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(II I)のそれぞれの含有量が、単量体混合物の全重量に基づいて、各々5～80重量%の範囲内であることが、眼用レンズ材料の機械的強度および柔軟性が一層良好になる点から好ましい。特に、単量体混合物が2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の3者のみからなっている場合は、単量体混合物の全重量に基づいて、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の含有量が10～80重量%の範囲であり、単環式単量体(II)の含有量が5～70重量%の範囲であり、そして単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の含有量が5～70重量%の範囲であることが、眼用レンズ材料および眼用レンズを構成する共重合体の機械的強度および柔軟性が優れたものとなる点から好ましい。

【0036】眼用レンズ材料を構成する共重合体の製造に用いる上記した単量体混合物は、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に、必要に応じて、これらの単量体と共に重合可能な他の単量体を含有していてもよい。併用し得る他の単量体としては、親水性単量体、疎水性単量体、多官能性の架橋用単量体などを挙げることができ、これらの単量体は単独で用いても、または2種以上を併用してもよい。

【0037】2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に親水性単量体を併用すると、眼用レンズ材料および眼用レンズの親水性を向上させることができる。しかしながら、親水性単量体の使用量が多すぎると、眼用レンズの含水性が高くなり過ぎ

て、細菌やカビ類などが繁殖し易くなり殺菌消毒処理が必要となるので、眼用レンズの殺菌消毒操作を不要なものとするためには、単量体混合物の全重量に基づいて、親水性単量体の含有量が25重量%未満であることが好ましく、20重量%未満であることが好ましく、15重量%未満であることがさらに好ましい。

【0038】また、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に疎水性単量体を併用すると、眼用レンズ材料および眼用レンズの耐脂質付着性などを向上させることができる。しかしながら、疎水性単量体の使用量が多すぎると、眼用レンズ材料および眼用レンズの機械的強度、柔軟性および酸素透過性が低下する傾向があるので、前記した物性を良好なものとするために、単量体混合物の全重量に基づいて、疎水性単量体の含有量が30重量%未満であることが好ましく、25重量%未満であることがより好ましく、20重量%未満であることがさらに好ましい。

【0039】また、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に更に他の多官能性の架橋用単量体を併用すると、眼用レンズ材料および眼用レンズの形状安定性を一層向上させることができる。しかしながら、架橋用単量体の使用量が多すぎると、眼用レンズ材料および眼用レンズの柔軟性が失われ、しかも酸素透過性が低下する傾向にあるので、架橋用単量体における官能基数にもよるが、例えば2官能性の架橋用単量体を用いる場合は、単量体混合物の全重量に基づいて、その含有量が20重量%未満であることが好ましく、15重量%未満であることがより好ましく、10重量%未満であることがさらに好ましい。

【0040】さらに、本発明では、眼用レンズ材料および眼用レンズの機械的強度、柔軟性、酸素透過性、形状安定性などの特性を良好なものとするために、親水性単量体、疎水性単量体、架橋用単量体などの他の単量体の合計含有量が、眼用レンズ材料を構成する共重合体の製造に用いる単量体混合物の全重量に基づいて、30重量%以下であることが好ましく、25重量%以下であることがより好ましく、20重量%以下であることがさらに好ましい。

【0041】上記した親水性単量体としては、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に重合体可能で且つ生体に有害でない親水性単量体のいずれもが使用でき、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸類およびそれらの塩；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-アクリロイルモルホリンなどの(メ

- タ)アクリルアミド類；N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-6-ヘキサンラクタム、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-1-ピペリドン、N-ビニル-3-メチル-6-ヘキサンラクタムなどのN-ビニルラクタム類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート類；2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート類などを挙げることができる。これらの親水性単量体は、1種のみを使用してもまたは2種以上を使用してもよい。そのうちでも、親水性単量体としては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド、N-アクリロイルモルホリンなどの(メタ)アクリルアミド類が、重合性、成形性、重合により得られる眼用レンズ材料の親水性のバランスの点から好ましく用いられる。
- 【0042】上記した疎水性単量体としては、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に重合体可能で且つ生体に有害でない疎水性単量体のいずれもが使用でき、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-アミル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数1~30のアルキルエステル類；2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロー-1-トリフルオロメチルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,11,11,11-ヘキサデカフルオロー-10-トリフルオロメチルウンデシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の炭素数1~30のフッ素置換アルキルエステル類；スチレン、メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；酢酸ビニルなどの脂肪族カルボン酸のビニルエステル類；イタコン酸メチル、クロトン酸メチルなどのイタコン酸またはクロトン酸のアルキルエステル類などを挙げができる。これらの疎水性単量体は、1種のみを使用してもまたは2種以上を使用してもよい。そのうちでも、眼用レンズ材料および眼用レンズの耐脂質付着性、酸素透過性、機械的強度が良好になる点から、疎水性単量体としては(メタ)アクリル酸の炭素数1~30のフッ素置換アルキルエステル類、(メタ)アクリル

酸の炭素数1～30のアルキルエステル類が好ましい。

【0043】上記した多官能性の架橋用単量体としては、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)と共に重合して架橋構造を共重合体中に形成することができ且つ生体に有害でない架橋用単量体のいずれもが使用でき、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[ρ - $(\gamma$ -メタクリロイルオキシ- β -ヒドロキシプロポキシ]フェニル]プロパンなどを挙げることができ、これらの架橋用単量体は1種のみを用いてもまたは2種以上を用いてもよい。

【0044】また、着色した眼用レンズ材料(共重合体)を得る目的で、単量体混合物中に色素を添加してもよい。

【0045】2官能性オルガノシロキサン単量体

(I)、単環式単量体(II)、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)および必要に応じて他の重合性単量体や色素などを含む上記した単量体混合物を、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合、放射線重合などの公知の重合方法を採用して重合させることによって、本発明の眼用レンズ材料を構成する共重合体を製造することができる。

【0046】重合開始剤の種類などは特に制限されず、重合方法に応じて既知のものを使用することができ、例えば、熱ラジカル重合によって眼用レンズ材料を構成する共重合体を製造する場合は、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーカーボネート、ラウリロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスマチルイソブチレート、2,2'-アゾビスマチルバレロニトリル、2,2'-アゾビスイソブチルアミド、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルなどの公知の熱ラジカル重合開始剤を用いて常法にしたがって重合すればよい。また、光ラジカル重合によって眼用レンズ材料を構成する共重合体を製造する場合は、例えば、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、フェノチアジン、ジイソプロピルキサントゲ

ンジスルフィド、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどの光ラジカル重合開始剤を用いて、紫外線、可視光線、X線、電子線などのエネルギー線を照射して常法にしたがって重合すればよい。重合に当たって、重合開始剤の使用量が少なすぎると共重合体の製造に長時間を要し、一方多すぎると生成する共重合体に亀裂が生じ易いので、重合開始剤の使用量を適当な範囲にすることが肝要である。一般的には、重合開始剤の使用量は、単量体混合物の全重量に基づいて、0.001～5重量%の範囲内であることが好ましく、0.004～4重量%の範囲内であることがより好ましく、0.01～3重量%の範囲内であることがさらに好ましい。

10 【0047】上記した眼用レンズ材料(共重合体)による眼用レンズの製造に当たっては、プラスチック製の眼用レンズの製造に従来から採用されている方法のいずれもが使用でき、特に制限されない。例えば、眼用レンズは、

(1) 2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)、単官能性オルガノシロキサン単量体

20 (III)および必要に応じて他の重合性単量体や色素などを含有する単量体混合物を重合・成形して、本発明の眼用レンズ材料(共重合体)による所定形状の成形品(例えばシート状物、板状物、ブロック状成形品など)を製造し、その成形品を切削、研磨して眼用レンズを製造するレースカット法；

(2) 2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)、単官能性オルガノシロキサン単量体

30 (III)および必要に応じて他の重合性単量体や色素などを含有する単量体混合物を、眼用レンズに相当する型キャビティーを有する型内に充填して型内で重合・成形して眼用レンズを製造するモールド法；

(3) 回転軸の周りに高速回転する型面に2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)および必要に応じて他の重合性単量体や色素などを含有する単量体混合物を滴下し、単量体混合物を型面上で放射状に流延拡散させると同時に重合・成形して眼用レンズを製造するスピニキャスト法；などの方法を採用して製造することができる。

40 【0048】本発明の眼用レンズ材料は柔軟性の高い非含水性材料であり、そのため、コンタクトレンズや眼内レンズなどの眼用レンズの製造に当たっては、上記した(2)のモールド法および(3)のスピニキャスト法を採用すると、目的とする眼用レンズをより高い寸法精度で製造することができるので好ましい。

【0049】本発明の眼用レンズ、特にコンタクトレンズおよび眼内レンズでは、レンズ表面を親水化して水濡れ性を向上させておくことが好ましい。眼用レンズの親水化に当たっては、眼用レンズの表面を親水化し得るい50 れの方法を採用してもよく、例えば、眼用レンズをア

ルカリ水で処理する方法、ガス気流下にグロー放電によりプラズマ処理する方法、眼用レンズ表面に親水性単量体をグラフト重合させる方法、眼用レンズのモールド成形と同時にその表面を親水化する方法などを挙げることができる。特に、眼用レンズのモールド成形と同時に表面を親水化する前記第3の方法を行うに当たって、親水性の型表面を有する型を使用し、その型表面に親水性単量体をコーティングした後、その型内に重合性組成物を導入して、重合性組成物の重合と型表面にコーティングした親水性単量体の重合を同時に行って親水性表面を有する成形品を製造する方法、すなわち本発明者らが先に開発した方法（特願平9-293299号）が好ましく採用される。

【0050】

【実施例】以下に本発明について実施例などにより具体的に説明するが、本発明はそれにより何ら限定されない。以下の例においては、眼用レンズ材料または眼用レンズ（コンタクトレンズ）の各物性の測定または評価は以下のようにして行った。また、特に断らない限り、以下の実施例および比較例中の「部」は重量部を表す。

【0051】（1）酸素透過係数（Dk）：下記の実施例および比較例で得られた眼用レンズ材料（共重合体）から、厚さが0.2～0.7mmの間でそれぞれ異なる5つの試験片（直径15mm）を切り出し、それらの試験片の35℃における蒸留水中での酸素透過率を製科研式フィルム酸素透過率計（理科精機工業株式会社製）により測定し、それにより得られた測定値を、厚さの逆数をX軸とし、酸素透過率の逆数をY軸とするグラフ上にプロットし、回帰直線のY切片を読みとり、その逆数を酸素透過係数（単位：cc·cm/m²·sec·mHg）とした。

【0052】（2）弾性率：下記の実施例および比較例で得られた眼用レンズ材料（共重合体）から一辺の長さが5.0mmの立方体状の試験片を切り出し、この試験片を用いて、試験機（マックサイエンス社製「TMA-4000」）を使用して、最大荷重500g、荷重面積0.785mm²（直径1mmの円）の条件下に、荷重を徐々に増加させながら圧縮試験を行い、試験片の歪み（単位：%）をX軸とし、応力（単位：g/mm²）をY軸とするグラフを作成し、このグラフにおける直線部分の傾きから弾性率（単位：MPa）を求めた。

【0053】（3）極限歪み：下記の実施例および比較*

MPPS-60

* 例で得られた眼用レンズ材料（共重合体）から一辺の長さが5.0mmの立方体状の試験片を切り出し、この試験片を用いて、試験機（マックサイエンス社製「TMA-4000」）を使用して、最大荷重500g、荷重面積0.785mm²（直径1mmの円）の条件下に、荷重を徐々に増加させながら試験片を圧縮し、試験片が破損した時点での変位〔試験片がへこんだ深さ（単位：mm）〕を測定して、下記の式により極限歪み（%）を求めた。なお、試験片が破損しなかった場合は、最大荷重を負荷した時点（荷重500gを負荷した時点）での変位を測定し、下記の式から極限歪みを求めた。この方法により得られた極限歪みの値が大きいほど試験片（眼用レンズ材料）が脆くなく、耐久性の点で優れていることを意味する。

【0054】

$$【数1】\text{極限歪み}(\%) = (h/H) \times 100$$

式中、h=試験片破損時または最大荷重負荷時の試験片の変位（mm）
H=荷重負荷前の試験片の高さ（mm）

【0055】（4）透明性：下記の実施例および比較例で得られた眼用レンズ材料（共重合体）を目視により観察して、透明であって濁りが認められないものを透明性良好（○）、および白濁しているものを透明性不良（×）として評価した。

【0056】（5）接触角：接触角測定装置（エルマ光学製「G-I」）を使用して、下記の実施例および比較例で得られたコンタクトレンズの前面の水に対する接触角を25℃の雰囲気下に液滴法で測定した。

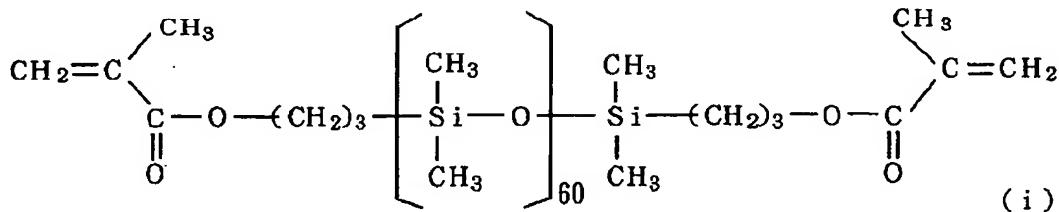
【0057】（6）形状安定性：下記の実施例および比較例で得られたコンタクトレンズを、生理食塩水中に6カ月間浸漬し（浸漬処理中の平均水温約20℃）、6カ月後にベースカーブの測定を行って、その変動幅が0.1mm未満のものを形状安定性良好（○）、および0.1mm以上のものを形状安定性不良（×）として評価した。

【0058】また、下記の実施例および比較例で用いた単量体の略号および内容は以下のとおりである。

（i）MPPS-60：下記の化学式（i）で表される2官能性オルガノシロキサン単量体（I）。

【0059】

【化7】

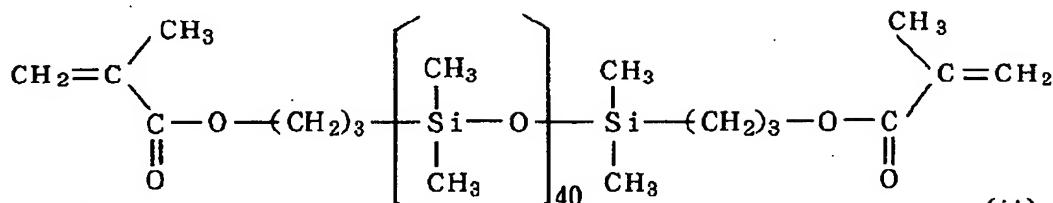


【0060】(ii) MPPS-40: 下記の化学式(i)

i) で表される2官能性オルガノシロキサン単量体

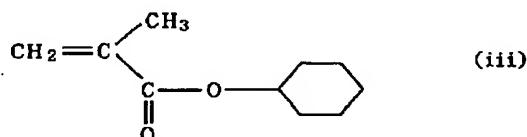
(I)。

MPPS-40



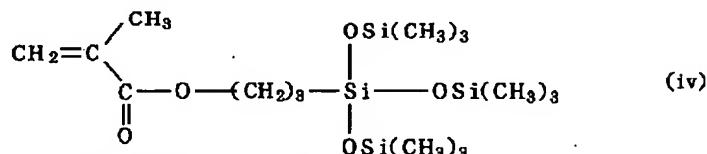
【0062】(iii) MACE: 下記の化学式(iii)で表される单環式单量体(II) (メタクリル酸シクロヘキシリルエステル)。

MACE



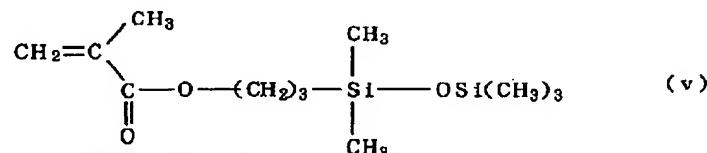
【0064】(iv) MPTTS: 下記の化学式(iv)で表される单官能性オルガノシロキサン单量体(III)。★【化10】

MPTTS



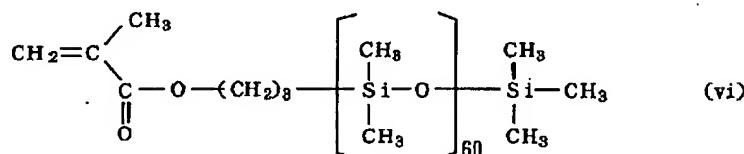
【0066】(v) MPMTS: 下記の化学式(v)で表される单官能性オルガノシロキサン单量体(III)。★【化11】

MPMTS



【0068】(vi) MMPPS: 下記の化学式(vi)で表される单官能性オルガノシロキサン单量体(III)。◆【化12】

MMPPS



【0070】《実施例1》

(1) (i) 2官能性オルガノシロキサン单量体

(1) (MPPS-60) 65部、单環式单量体(II)

(MACE) 15部および单官能性オルガノシロキサン单量体(III) (MPTTS) 20部を混合し、これにベンゾインメチルエーテル(光重合開始剤) 0.5部を加

えて重合性单量体混合物を調製し、これを脱気後、テフロン製のスペーサーを載せた石英ガラス板上に流下し、その上に石英ガラス板をさらに被せ、150Wの高压水銀灯にて10分間光照射を行って共重合体を製造した。これによって無色透明の共重合体が得られた。

50 (ii) 上記(i)で得られた共重合体を石英ガラス板

より剥離して、該共重合体よりなる眼用レンズ材料を得た。この眼用レンズ材料は、下記の表1に示すように濁りが全くなく透明であり、光学歪みがなかった。

(iii) 上記(ii)で得られた眼用レンズ材料から、酸素透過係数測定用の厚さが0.2~0.7mmの間でそれぞれ異なる5つの試験片(直径15mm)、並びに弾性率測定用および極限歪み測定用の一辺の長さが5.0mmの立方体状の試験片を切り出して、上記した方法で酸素透過係数、弾性率および極限歪みを測定したところ下記の表1に示すとおりであった。

【0071】(2)(i)コンタクトレンズ製造用のポリビニルアルコール製の型(型材:株式会社クラレ製「ポバールCP-1000」)の内面に、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(親水性単量体)の3%イソプロパノール溶液をコーティングした後乾燥させて、型内面に親水性単量体層を形成したコンタクトレンズ製造用型を準備した。

(ii) 上記(i)で準備したコンタクトレンズ製造用型に、上記(1)の(i)で用いたのと同じ重合性単量体混合物を充填して、150Wの高圧水銀灯から光照射して10分間光重合を行った後、型ごと水中に浸漬してポリビニルアルコール製の型を水中で溶解させることによって、コンタクトレンズを製造した。これにより得られたコンタクトレンズは、透明で、表面が平滑であり、水濡れ性に優れていた。このコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0072】《実施例2》

(1)(i)2官能性オルガノシロキサン単量体
(I)(MPPS-40)65部、単環式単量体(II)(MACE)15部および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)(MPTS)20部を混合し、これにベンゾインメチルエーテル(光重合開始剤)0.5部を加えて重合性単量体混合物を調製し、これを脱気後、テフロン製のスペーサーを載せた石英ガラス板上に流下し、その上に石英ガラス板をさらに被せ、150Wの高圧水銀灯から10分間光照射を行って共重合体を製造した。これにより得られた共重合体は無色透明であった。

(ii) 上記(i)により得られた共重合体を石英ガラス板より剥離することによって該共重合体よりなる眼用レンズ材料を得た。この眼用レンズ材料は、下記の表1に示すように濁りが全くなく透明であり、光学歪みがなかった。

(iii) 上記(ii)で得られた眼用レンズ材料から、酸素透過係数測定用の厚さが0.2~0.7mmの間でそれぞれ異なる5つの試験片(直径15mm)、並びに弾性率測定用および極限歪み測定用の一辺の長さが5.0mmの立方体状の試験片を切り出して、上記した方法で酸素透過係数、弾性率および極限歪みを測定したところ下記の表1に示すとおりであった。

【0073】(2)(i)コンタクトレンズ製造用のポリプロピレン製の型を準備し、この型内に、上記

(1)の(i)で用いたのと同じ重合性単量体混合物を充填して、150Wの高圧水銀灯から光照射して10分間光重合を行って、コンタクトレンズ状成形品を製造した。

(ii) 上記(i)で得られたコンタクトレンズ状成形品を酸素気流下にプラズマ処理して表面を親水化したコンタクトレンズを製造した。これにより得られたコンタクトレンズは、透明で、表面が平滑であり、水濡れ性に優っていた。このコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0074】《実施例3および4》

(1) 実施例1におけるのと同じ単量体、すなわち2官能性オルガノシロキサン単量体(I)(MPPS-60)、単環式単量体(II)(MACE)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)(MPTS)を使用し、これらの単量体の配合量を下記の表1に示すように変えた以外は実施例1の(1)及び(2)と同様にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。

(2) 上記(1)で得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びに上記(1)で得られたコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0075】《実施例5~9》

(1) 2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、単環式単量体(II)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)として、下記の表2に示す種類の単量体を表2に示す割合で用いて、それ以外は実施例1の(1)および(2)と同様にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。

(2) 上記(1)で得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びに上記(1)で得られたコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ、下記の表2に示すとおりであった。

【0076】《比較例1》単量体として、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)(MPPS-60)を単独で使用し、それ以外は実施例1の(1)および(2)と同様にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。これにより得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びにコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ、下記の表3に示すとおりであった。

【0077】《比較例2》単量体として、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)(MPTS)を単独で使用し、それ以外は実施例1の(1)および(2)と同様

にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。これにより得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びにコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ、下記の表3に示すとおりであった。

【0078】《比較例3》単量体として、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)(MPPS-60)および単環式単量体(II)(MACE)を下記の表3に示す配合量で使用し、それ以外は実施例1の(1)および

(2)と同様にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。これにより得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びにコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ

*

*ろ、下記の表3に示すとおりであった。

【0079】《比較例4》単量体として、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)(MPPS-60)および単官能性オルガノシロキサン単量体(III)(MPTT-S)を下記の表3に示す配合量で使用し、それ以外は実施例1の(1)および(2)と同様にして眼用レンズ材料およびコンタクトレンズを製造した。これにより得られた眼用レンズ材料の透明性、酸素透過係数、弾性率および極限歪みの評価および測定、並びにコンタクトレンズの水に対する接触角および形状安定性の測定を上記した方法で行ったところ、下記の表3に示すとおりであった。

【0080】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
【原料(単量体組成)(部)】				
・2官能性オルガノシロキサン単量体(I) MPPS-60[化学式(i)]	65		55	30
MPPS-40[化学式(ii)]		65		
・単環式単量体(II) MACE[化学式(iii)]	15	15	15	20
・単官能性オルガノシロキサン単量体(III) MPTTS[化学式(iv)]	20	20	30	50
MPMTS[化学式(v)]				
MMPPS[化学式(vi)]				
【眼用レンズ材料の物性】				
酸素透過係数(Dk) ¹⁾	265×10 ⁻¹¹	258×10 ⁻¹¹	207×10 ⁻¹¹	228×10 ⁻¹¹
弾性率(MPa)	6.2	7.3	8.8	6.7
極限歪み(%)	70	75	65	63
透明性	◎	◎	◎	◎
【コンタクトレンズの物性】				
接触角	50°	53°	58°	62°
形状安定性	◎	◎	◎	◎

1) 酸素透過係数(Dk)の単位: cc·cm/cm²·sec·mmHg

【表2】

【0081】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
【原料(単量体組成)(部)】					
・2官能性オルガノシロキサン単量体(I) MPPS-60 [化学式(i)]				55	55
MPPS-40 [化学式(ii)]	75	55	30		
・单環式単量体(II):					
MACE [化学式(iii)]	10	15	20	15	15
・单官能性オルガノシロキサン単量体(III) MPTTS [化学式(iv)]	15	30	50		
MPMTS [化学式(v)]				30	
MMPPS [化学式(vi)]					30
【眼用レンズ材料の物性】					
酸素透過係数(Dk) ¹⁾	239×10 ⁻¹¹	189×10 ⁻¹¹	263×10 ⁻¹¹	270×10 ⁻¹¹	235×10 ⁻¹¹
弾性率(MPa)	7.9	9.4	6.2	6.5	6.3
極限歪み(%)	68	60	76	79	68
透明性	◎	◎	◎	◎	◎
【コンタクトレンズの物性】					
接触角	53°	58°	65°	49°	50°
形状安定性	◎	◎	◎	◎	◎

1) 酸素透過係数(Dk)の単位: c c · c m / c m² · s e c · mmHg

【表3】

【0082】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
【原料(単量体組成)(部)】				
・2官能性オルガノシロキサン単量体(I) MPPS-60 [化学式(i)]	100		70	70
MPPS-40 [化学式(ii)]				
・单環式単量体(II)				
MACE [化学式(iii)]			30	
・单官能性オルガノシロキサン単量体(III) MPTTS [化学式(iv)]		100		30
MPMTS [化学式(v)]				
MMPPS [化学式(vi)]				
【眼用レンズ材料の物性】				
酸素透過係数(Dk) ¹⁾	297×10 ⁻¹¹	- ²⁾	151×10 ⁻¹¹	234×10 ⁻¹¹
弾性率(MPa)	2.6	- ³⁾	13.2	5.8
極限歪み(%)	5	- ³⁾	35	20
透明性	◎	◎	◎	◎
【コンタクトレンズの物性】				
接触角	52°	72°	55°	57°
形状安定性	◎	×	◎	◎

1) 酸素透過係数(Dk)の単位: c c · c m / c m² · s e c · mmHg

2) 塑性変形し厚みを測定できないために弾性率の測定不能。

3) 塑性変形により測定不能。

【0083】上記の表1～表3の結果から、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)、单環式単量体(II)および单官能性オルガノシロキサン単量体(III)から主と

してなる単量体混合物を用いて製造した共重合体からなる実施例1～9の眼用レンズ材料および眼用レンズ(コンタクトレンズ)は、透明性に優れ、高い酸素透過性を

有していること、弾性率が低くて柔軟性があり、装用感に優れ、極限歪みの値が高くて耐久性に優れていること、水に対する接触角が適当な値であって水濡れ性および親水性が良好でありながら親水性が過度でなくて細菌やカビ類などが繁殖しにくく殺菌消毒処理が不要であること、しかも形状安定性に優れていて長期間使用しても形状や寸法の変化、変形が少ないことがわかる。

【0084】これに対して、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)の単独重合体よりなる比較例1の眼用レンズ材料および眼用レンズ(コンタクトレンズ)は、極限歪みの値が極めて低く脆いため、耐久性に欠け、眼用レンズ材料および眼用レンズとしては事実上使用できないことがわかる。また、単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の単独重合体よりなる比較例2の眼用レンズ材料および眼用レンズ(コンタクトレンズ)は、塑性変形、形状変形などを生じ、眼用レンズ材料および眼用レンズとしては事実上使用できないことがわかる。そして、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)と単環式単量体(II)の共重合体よりなる比較例3の眼用レンズ*

*材料および眼用レンズ(コンタクトレンズ)は、極限歪みの値が低くて耐久性に欠け、弾性率が高くて柔軟性が低いため、装用感に劣っていることがわかる。さらに、2官能性オルガノシロキサン単量体(I)と単官能性オルガノシロキサン単量体(III)の共重合体よりなる比較例4の眼用レンズ材料および眼用レンズ(コンタクトレンズ)は、極限歪みの値が低く、耐久性が低いことがわかる。

【0085】

- 10 【発明の効果】本発明の眼用レンズ材料および眼用レンズは、酸素透過性、機械的強度、耐久性および柔軟性に優れ、しかも形状安定性、透明性、適度な水濡れ性などの諸特性に優れていて、眼用レンズ材料および眼用レンズに必要とされる各種特性をバランス良く備えている。そのため、本発明の眼用レンズ、特にコンタクトレンズおよび眼内レンズは、装用感、取り扱い性、強度、耐久性、耐変形性、安全性に優れ、細菌やカビ類などの微生物の繁殖がなくて殺菌消毒処理が不要である。

フロントページの続き

(72)発明者 北島 さつき

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72)発明者 佐藤 正洋

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

※(72)発明者 楊 武

京都府京都市下京区中堂寺南町17 京都リサーチパーク 株式会社関西新技術研究所
内

(72)発明者 小村 育男

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

30

※ (72)発明者 藤谷 拓視

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内